

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication

number:

1020040031177 A

(43) Date of publication of application:

13.04.2004

(21) Application number: 1020020060554

(71) Applicant:

KOREA RESEARCH  
INSTITUTE OF CHEMICAL  
TECHNOLOGY

(22) Date of filing: 04.10.2002

(72) Inventor:

LEE, DONG UK  
LEE, GYU HO  
LEE, YUN GYU  
NAM, SEUNG EUN  
SEO, BONG GUK

(51) Int. Cl

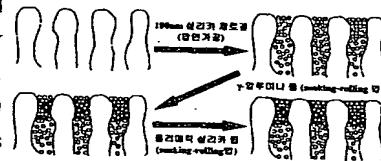
B01D 71 /02

(54) METHOD FOR PRODUCING SILICA COMPOSITE MEMBRANE WITH HIGH THERMAL STABILITY BY SOAKING-ROLLING PROCESS

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a method for producing silica composite membrane which is thermally stabilized by forming a fine-surface coating layer on the inner surface of pores of support material.

CONSTITUTION: The method comprises (a) infiltrating silica zero gel into the surface of porous support by rolling for surface processing, (b) impregnating  $\gamma$ -alumina sol into the surface of the porous support by impregnating-rolling process, drying and calcining the porous support, for surface processing, and (c) impregnating coating material sol onto the surface of the porous support by impregnating-rolling process, drying and calcining the porous support, thereby producing silica composite membrane with a pore size of 5 to 10 nm, wherein porous support is dried at a temperature of 20 to 30°C and relative humidity of 50 to 70% for 10 to 15 hrs, and is calcined at a temperature of 500 to 600°C.



copyright KIPO 2004

## Legal Status

Date of request for an examination (20021004)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20041122)

Patent registration number (1004604500000)

Date of registration (20041129)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
 B01D 71/02  
 C04B 41/89

(45) 공고일자 2004년12월08일  
 (11) 등록번호 10-0460450  
 (24) 등록일자 2004년11월29일

(21) 출원번호 10-2002-0060554  
 (22) 출원일자 2002년10월04일

(65) 공개번호 10-2004-0031177  
 (43) 공개일자 2004년04월13일

(73) 특허권자 한국화학연구원  
 대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 이규호  
 대전광역시유성구어은동한빛아파트133동205호

이동욱  
 대구광역시수성구중동602-16

이윤규  
 대전광역시동구홍도동경성맨션2동402호

서봉국  
 대전광역시유성구어은동한빛아파트103동1005호

남승은  
 대전광역시유성구신성동대림두레아파트103동508호

(74) 대리인 백남훈  
 이학수

심사관: 유호일

**(54) 함침-롤링법에 의한 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법**

**요약**

본 발명은 함침-롤링법에 의한 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다공성 지지체의 표면을 실리카 제로 젤로 압연 가공하여 1차 개질한 다음, γ-알루미나를 이용하여 함침-롤링(Soaking-Rolling)법에 의해 2차 개질한 후, 표면코팅물질을 진공조건에서 함침-롤링법에 의해 상기 개질된 지지체 표면의 기공이 있는 부분에 코팅, 건조 및 소성하는 일련의 코팅과정을 수행하여 코팅물질이 지지체 기공이 있는 부분에 미세-표면 코팅층을 생성하여 열적 안정성이 향상되는 효과를 가지도록 하는 실리카 복합막의 제조방법에 관한 것이다.

**대표도**

도 1

책임어

실리카 복합막, 함침-롤링법

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 함침-롤링(Soaking-Rolling)법을 이용한 실리카 복합막의 코팅장치도이다.

도 2는 다공성 스테인레스 스틸 지지체의 표면개질 및 표면코팅 과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

도 3은 함침-롤링(Soaking-Rolling)법과 침지법에 의해 제조된 실리카 복합막의 단면을 도식적으로 비교한 것이다.

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 함침-롤링법에 의한 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다공성 지지체의 표면을 실리카 제로 겔로 압연 가공하여 1차 개질한 다음,  $\gamma$ -알루미나를 이용하여 함침-롤링법(Soaking-Rolling)에 의해 2차 개질한 후, 표면코팅물질을 진공조건에서 함침-롤링법에 의해 상기 개질된 지지체 표면의 기공이 있는 부분에 코팅, 건조 및 소성하는 일련의 코팅과정을 수행하여 코팅물질이 지지체 기공이 있는 부분에 미세-표면 코팅층을 생성하여 열적 안정성이 향상되는 효과를 가진 실리카 복합막의 제조방법에 관한 것이다.

무기막을 이용한 수소정제는 다른 분리정제 기술에 비해 규모가 작고 에너지 소비가 적어 많은 연구진들에 의해 연구가 진행되어 왔다. 무기막을 합성하기 위해서는 여러 합성법과 지지체들이 이용될 수 있다. 지지체로는 알루미나, 바이코어 유리(vycor glass) 그리고 스테인레스 스틸이 있으나, 그 중 알루미나 지지체가 가장 많이 사용되어 왔다.

일반적으로 알려져 있는 무기막의 제법으로는 크게 졸-겔법, 화학기상 증착법, 스퍼터링, 전기 도금법, 무전해 도금법 등이 있다. 그 중에서 졸-겔법을 이용하여 무기막을 제조할 때는 간단한 장치와 공정으로도 가능하므로 많은 주목을 받아왔다. 하지만, 대부분 침지법에 의해 제조되는 졸-겔 무기막은 고온에서 불안정해지는 큰 단점을 지니고 있다. 일반적으로 화학기상증착법으로 제조된 무기막은 고온에서 높은 안정성을 지니고 있지만, 졸-겔 무기막은 열적 안정성이 열악한 것으로 확인되었다[Burggraaf 'Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology' p.297, Elsevier, NL, 1997]. 높은 분리성능을 갖는 무기막을 제조하기 위하여 코팅층으로 미세다공도(microporosity)가 높고 기공분포도가 균일한 물질을 사용한 바 있다[R.M. de Vos et al., J. Membr. Sci., 143 (1998) 37-51; B.N. Nair et al., J. Membr. Sci., 135 (1997) 237-243]. 그러나 아무리 미시적인 관점에서 보았을 때 좋은 물성을 갖는 코팅물질을 사용하여 표면을 코팅한다 하더라도 거시적인 균열이 발생한다면, 그 물질이 갖는 물성은 그 성능을 제대로 발휘하지 못하게 된다. 마찬가지로, 졸-겔법에 의해 제조된 무기막이 열적으로 불안정해져서 표면 코팅층에 균열이 생긴다면 아무리 좋은 물성을 지닌 코팅물질을 사용했다 하더라도 막의 분리성능은 크게 떨어질 것이다. 이 문제점을 해결하게 된다면, 졸-겔 무기막의 사용은도 범위가 넓어져 고온 수소정제, 고온 막반응기 등 더 다양한 활용분야에 졸-겔막을 적용하게 될 것이다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 열적 안정성이 우수한 실리카 졸-겔 무기막을 제조하는 방법에 대해 다년간 연구하였고, 그 결과 실리카 제로 겔로 지지체 표면을 압연 가공하는 1차 표면개질 이후에  $\gamma$ -알루미나로 함침-롤링법에 의해 2차 표면개질하고 이어서 표면코팅물질을 진공조건으로 함침-롤링하게 되어, 코팅물질이 지지체 기공이 있는 부분으로의 선택적 함침을 통해 미세-표면 코팅층을 생성하므로써, 제조된 무기막은 열적 안정성이 향상되어 우수한 분리성능을 유지시킴을 알게 됨으로써 본 발명을 완성하게 되었다. 따라서, 본 발명은 함침-롤링법에 의하여 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

## 발명의 구성 및 작용

본 발명은 다공성 지지체 표면에 실리카 제로 겔을 압연과정으로 침투하고, 소성하는 1차 표면개질 단계; 상기 1차 표면개질된 막 지지체의 표면에  $\gamma$ -알루미나 졸을 함침-롤링법으로 함침하고 건조 및 소성하는 2차 표면개질 단계; 및

상기 1차 및 2차 표면개질된 지지체 표면에 졸(sol) 상의 표면코팅물질을 함침-롤링법으로 함침하고 건조 및 소성하여 코팅막 형성단계

를 포함하는 함침-롤링법에 의한 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법을 그 특징으로 한다.

이와 같은 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 무기막을 제조함에 있어 다공성 지지체로는 알루미나가 가장 많이 사용되고 있으나 무기막 공정이 모

둘화되고 상업화되었을 때 알루미나는 깨지기 쉬운 성질이 있는 바, 이에 가장 바람직한 지지체로는 다공성 스테인레스 스틸 지지체를 사용하는 것이다. 다공성 스테인레스 스틸 지지체는 기공이 크고 기공분포 또한 균일하지 못해 기공을 균일하게 만들기 위해 입자크기가 80 ~ 120 nm인 실리카 제로겔과 γ-알루미나 졸을 이용하여 2회에 걸쳐 표면개질하였다.

본 발명에 따른 다공성 지지체 표면개질화 과정을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

1차 표면개질로 사용하는 실리카 제로겔은 문헌상에 제시된 기존의 실리카 졸 합성방법[Brinker and Scherer 'Sol-Gel Science' p.273, Academic Press, 1990]에 의하여, 80 ~ 120 nm 크기의 입자를 가지는 실리카 졸을 합성하였다. 합성된 실리카 졸의 용매를 로터리 이베퍼레이터(rotary evaporator)를 이용하여 제거함으로써, 실리카 제로겔을 합성한다. 그리고 2차 표면 개질제로 사용하는 γ-알루미나 졸은 문헌상에 제시된 졸 합성방법[K. Kusakabe et al., J. Membr. Sci., 115 (1996) 65-75]에 따라 합성한다.

먼저, 다공성 지지체의 한쪽면에 실리카 제로겔을 깔고 100 ~ 300 기압으로 압연 가공하여 스테인레스 스틸 지지체의 기공내로 실리카 입자를 침투시킨다. 실리카 입자가 침투된 지지체를 전기로에서 600 ~ 700 °C로 1 ~ 3 시간 동안 소성시킴으로써 1차 표면개질 한다. 상기 소성과정에서 승온속도는 1 ~ 3 °C/min으로 한다.

그런 다음, 실리카 제로겔로 1차 표면개질한 지지체 표면에 γ-알루미나 졸을 함침-롤링법으로 코팅함으로써 2차 표면개질 한다. 본 발명에 적용되는 함침-롤링 코팅용 장치는 도 1에 나타내었다. 상기 2차 표면개질 과정을 구체적으로 설명하면, 실리카 제로겔로 1차 표면개질된 다공성 지지체의 개질된 표면을 윗면으로 하여 그 면에 γ-알루미나 졸을 적신 후 하부쪽에서 진공을 걸어주면 졸 용액이 지지체 표면의 기공내로 함침된다. 그런 후 지지체 표면에 적셔져 있는 졸 용액을 고무롤러를 이용하여 롤링해 줌으로써 코팅이 된다. 코팅이 끝난 막은 온도 20 ~ 30 °C, 상대습도 50 ~ 70 %의 항온·항습실에서 10 ~ 15시간동안 건조한 후 600 ~ 700 °C의 전기로에서 1 ~ 3시간동안 소성한다. 상기 소성과정의 승온속도는 1 ~ 3 °C/min으로 한다. 이와 같은 함침-롤링, 건조 및 소성 과정을 2회 이상 반복실시 할 수 있다.

상기한 바와 같은 1, 2차 표면개질화 과정을 통해 다공성 지지체는 메조기공(mesoporous)의 특성을 보유하게 된다. 그리고 상기 개질된 다공성 지지체는 표면코팅물질인 폴리메릭 실리카졸을 함침-롤링법으로 코팅하여 본 발명이 목적하는 실리카 복합막을 제조한다. 표면코팅물질인 폴리메릭 실리카 졸은 문헌상에 제시된 졸 제조방법[M. Naito et al., J. Membr. Sci., 129 (1997) 263-269]에 따라 합성한다. 상기 방법으로 합성된 폴리메릭 실리카 졸을 개질된 지지체에 함침-롤링법으로 코팅한다. 즉 도 1에 나타낸 코팅장치를 이용하여 상기한 2차 표면개질 방법과 동일하게 실시한다. 코팅된 실리카 복합막은 온도 20 ~ 30 °C, 상대습도 50 ~ 70 %의 항온·항습실에서 10 ~ 15시간동안 건조한 후, 450 ~ 500 °C의 전기로에서 1 ~ 3시간동안 소성한다. 소성과정의 승온속도는 1 ~ 3 °C/min으로 한다. 이와 같은 폴리메릭실리카 졸의 표면 코팅을 위한 함침-롤링, 건조 및 소성 과정은 2회 이상반복 실시할 수 있다.

상기한 바와 같이 본 발명에 따른 함침-롤링법에 의해 합성된 실리카 복합막은 기존의 침지법에 의해 코팅된 막에 비해 열적 안정성면에서 우수하였다.

이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 다음의 실시예 및 실험예에 의하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예

도 2에 의거하여, 다공성 지지체의 표면개질 및 폴리메릭 실리카의 코팅을 수행하였다. 즉, 두께가 1 mm이고, 면적이 5 cm<sup>2</sup>인 다공성 스테인레스 스틸 디스크(Mott Metallurgical Co.) 지지체의 한쪽면에 문헌에 의해 80 ~ 120 nm 실리카 제로겔을 깔고 프레스를 이용하여 200 기압에서 압연 가공하고, 600 °C 전기로에서 2시간 소성하여 지지체 표면을 개질하였다.

상기 1차 표면개질된 스테인레스 스틸 지지체에 γ-알루미나 졸을 함침-롤링법으로 표면개질하고 25 °C 상대습도 60 %, 항온·항습실에서 12 시간 건조한 후 600 °C에서 2시간 동안 소성하였다. 상기한 함침-롤링, 건조 및 소성 과정을 3회 반복 실시하였다. 상기 과정에서 함침단계의 시간은 3분으로 고정하였다. 상기 2차 개질된 지지체를 이용하여 최종적으로 표면코팅물질인 폴리메릭 실리카 졸을 함침-롤링, 건조 및 소성으로 4회 반복 코팅하였다. 상기 함침 시간도 3분으로 하였다.

#### 비교예

본 발명에 따라 함침-롤링법으로 합성된 실리카 복합막과 기존의 침지법에 의해 합성한 실리카 복합막의 비교를 위해, 다음과 같은 침지법으로 실리카 복합막을 합성하였다.

상기 실시예에서와 같은 방법으로 다공성 스텐레스 스틸 디스크 지지체 표면을 실리카 졸로 압연 가공하여 표면개질하였다. 그런 다음 표면개질된 지지체를 γ-알루미나 졸용액에 1분동안 침지한 후 건조 및 소성 후 폴리메릭 실리카 졸용액에 1분동안 침지하여 실리카 복합막을 제조하였다.

상기 실시예의 함침-롤링법에 의해 합성된 실리카 복합막과 침지법에 의해 합성된 실리카 복합막의 단면형태를 도 3에서 도식적으로 비교하였다. 도 3에 따르면 함침-롤링법으로 실리카 복합막을 제조하면 폴리메릭 실리카가 지지체의 기공이 있는 부분으로만 선택적으로 함침되어 지지체 기공크기 정도의 면적을 갖는 수많은 미세 표면 코팅층들이 생성됨을 알 수 있다.

#### 실험예

상기 실시예와 비교예에서 제조한 실리카 복합막을 다음과 같은 방법으로 기체 투과실험을 행하였다.

실리카 복합막에 대한 기체 투과실험은 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (99/1 %)의 혼합기체를 이용하여 28 °C, 150 °C, 250 °C, 350 °C의 온도에서 실시하였고, 투과측의 스위핑 가스는 아르곤을 사용하였으며, 공급측과 투과측의 압력은 모두 대기압으로 하였다. 투과된 기체의 성분분석을 위해 기체 크로마토그래피(모델 GC-14B, 시마추사 제조)를 사용하였고, 검출기는 열전도 검출기(TCD)를 사용하였다. 또한 컬럼은 Molecular Sieve 5 A, 운반기체로는 아르곤(Ar)을 사용하였고,

칼럼과 검출기의 온도는 각각 100 °C, 120 °C로 하였으며, 검출기 전류는 60 mA로 하였다. 질소와 수소 각각의 투과도(permeance)는 다음 수학식 1에 의해 계산하였다.

수학식 1

$$F_i = \frac{Q_i}{A \Delta P_i}$$

상기한 수학식 1에서,  $F_i$ 는 성분*i*의 투과량(mol/s)을 나타내고,  $A$ 는 막의 유효투과면적을 나타내고,  $\Delta P_i$ 는 성분*i*의 공급측과 투과측의 분압차를 나타낸다.

[표 1]

| 구분  | 투과온도                   |                       |                       |                       |                       |
|-----|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|     | 28 °C                  | 150 °C                | 250 °C                | 350 °C                |                       |
| 실시예 | 수소투과도<br>(mol/m².s.Pa) | $8.28 \times 10^{-9}$ | $8.88 \times 10^{-9}$ | $8.48 \times 10^{-9}$ | $4.61 \times 10^{-6}$ |
|     | 투과측<br>질소농도<br>(ppm)   | 510                   | 500                   | 515                   | 4200                  |
| 비교예 | 수소투과도<br>(mol/m².s.Pa) | $1.69 \times 10^{-8}$ | $2.29 \times 10^{-8}$ | $3.02 \times 10^{-8}$ | $3.74 \times 10^{-8}$ |
|     | 투과측<br>질소농도<br>(ppm)   | 검출안됨                  | 검출안됨                  | 검출안됨                  | 검출안됨                  |

상기 표 1의 비교예는 침지법에 의해 제조한 실리카 복합막의 온도에 따른 투과결과이다. 상기 비교예에서는 250 °C 까지는 공급측의 질소 10,000 ppm을 약 500 ppm까지 줄이는 투과 성능을 보이고 있다. 하지만 350 °C에서는 투과측의 질소 농도가 약 4,200 ppm 정도로 투과 성능이 급격하게 감소하였고, 수소의 투과도는 250 °C 이하에 비해서 크게 증가함을 알 수 있다. 상기의 결과 투과측의 질소 농도가 크게 증가했다는 것은 수소의 투과도만 증가한 것이 아니라, 질소의 투과도 역시 함께 증가하였음을 의미한다. 다시 말해서, 막이 고온의 수소 분위기에서 크게 손상되었다는 것이다. 350 °C의 투과결과는 거의 지지체의 투과성능과 비슷한 수준의 결과이다. 상기 비교예에서 보는 바와 같이 침지법에 의해 제조된 졸-겔 실리카 복합막은 250 °C 이상에서 열적으로 크게 불안정한 성질을 나타낸다.

또한 표 1의 실시예에서는 350 °C의 온도까지 수소만 투과되고 질소는 기체 크로마토그래피의 검출기에 의해 검출이 되지 않았으며, 일주일간의 장기 투과실험을 통해서도 막의 투과성능은 일정하였다.

따라서 본 발명의 함침-롤링법에 의해 실리카 복합막을 제조함으로서 지지체의 기공내로 표면 코팅물질을 침투시킬 수 있었고, 이로 인해 350 °C의 고온까지 안정한 졸-겔 실리카 복합막을 합성할 수 있었을 뿐만 아니라, 침지법에 의해 합성된 실리카 막에 비해 수소 투과도와 분리성능도 우수하였다.

#### 발명의 효과

본 발명은 다공성 지지체를 실리카 제로 겔을 압연가공하여 1차 표면개질한 후에, γ-알루미나 졸을 함침-롤링법으로 2차 표면개질하고, 표면코팅 물질인 폴리메릭실리카를 다시 함침-롤링법을 이용하여 표면코팅하여 실리카 복합막을 제조하여, 종래의 침지법으로 제조한 복합막에 비해 열적 안정성이 우수하여 복합막을 응용할수 있는 온도 범위가 넓어지고 막반응기 및 고온 수소정제에 적용 가능하다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

다공성 지지체 표면에 실리카 제로 겔을 압연과정으로 침투시키고, 소성하는 1차 표면개질 단계;  
상기 1차 표면개질된 막 지지체의 표면에 γ-알루미나 졸을 함침-롤링법으로 함침시키고 건조 및 소성하는 2차 표면 개질 단계; 및  
상기 1차 및 2차 표면개질된 지지체 표면에 졸(sol) 상의 표면코팅물질을 함침-롤링법으로 함침시키고 건조 및 소성

**하여 코팅막 형성단계**

를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 1차 개질시 막 지지체에 80 ~ 120 nm 실리카 제로겔을 100 ~ 200 기압으로 압연가공하여 침투시키고, 600 ~ 700 °C에서 1 ~ 3시간 동안 소성 시키는 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**청구항 3.**

제 1 항에 있어서, 상기 2차 개질과정이  $\gamma$ -알루미나 졸을 막의 상부쪽에 적시고 막의 하부쪽에서 진공을 걸어줌으로써, 지지체의 기공내로 침투시킨 후 막의 상부에 남은 졸 용액을 롤링하는 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**청구항 4.**

제 1 항에 있어서, 상기 사용된 막 지지체가 다공성 스테인레스 스틸 지지체인 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**청구항 5.**

제 1 항에 있어서, 상기 표면코팅물질이 폴리메릭 실리카 졸인 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**청구항 6.**

제 1 항에 있어서, 상기 1, 2차 개질후 지지체의 기공크기가 5 ~ 10nm 인 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**청구항 7.**

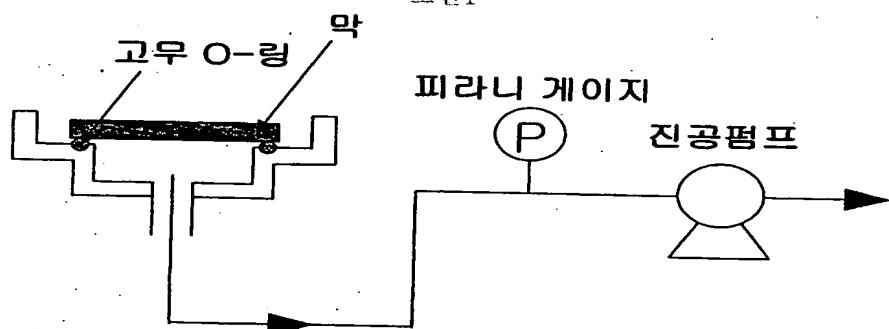
제 1 항에 있어서, 상기 실리카 복합막 형성하는 단계가 졸상의 표면코팅물질을 막의 상부쪽에 적시고 막의 하부쪽에서 진공을 걸어줌으로써, 지지체의 기공내로 침투시킨 후 막의 상부에 남은 졸 용액을 롤링하는 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**청구항 8.**

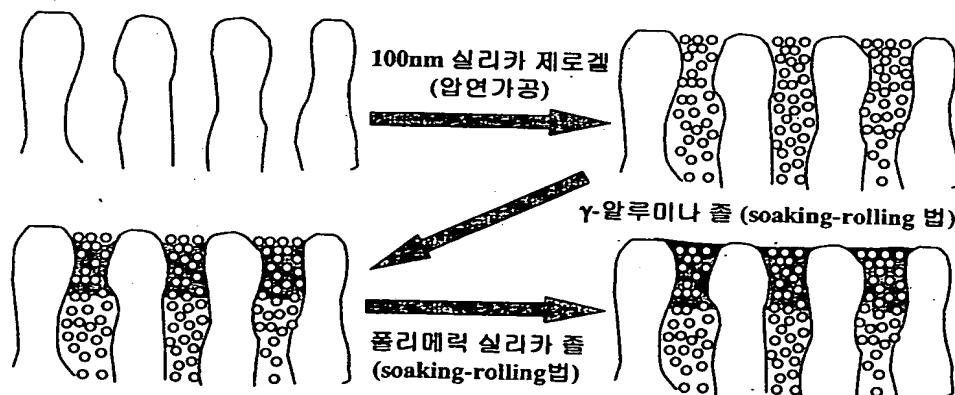
제 1 항에 있어서, 상기 건조조건이 온도 20 ~ 30 °C와 상대습도 50 ~ 70 %의 조건에서 10 ~ 15시간이고, 소성 조건이 500 °C ~ 600 °C인 것을 특징으로 하는 실리카 복합막 제조방법.

도면

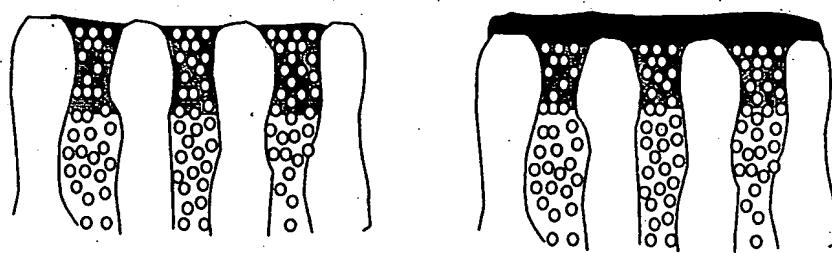
도면1



도면2



도면3



Soaking-rolling 법

침지법